

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationale Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



A 69A0574477

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : B05D 5/06, 7/16, C08G 18/76 C09D 175/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/15405 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. September 1992 (17.09.92)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00220 (22) Internationales Anmeldedatum: 1. Februar 1992 (01.02.92)	(74) Anwalt: LEIFERT, Elmar; BASF Lacke + Farben AG, Patentabteilung, Postfach 6123, D-4400 Münster (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.
(30) Prioritätsdaten: P41 07 136.0 6. März 1991 (06.03.91) DE	Verfüglich Mit internationalem Recherchenbericht.	
(71) Anmelder für alle Bestimmungsstaaten außer US: BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Max-Winkelmann-Straße 88, D-4400 Münster (DE).		
(72) Erfinder: nnd (73) Erfinder/A anmelder (nur für US): HARTUNG, Michael [DE/DE]; Ostermayer 44, D-4787 Geseke (DE). LASS-MANN, Walter [DE/DE]; Hülsebrockstraße 32, D-4400 Münster (DE). POTH, Ulrich [DE/DE]; Albachener Straße 97 d, D-4400 Münster (DE). WEGNER, Egon [DE/DE]; Eickenbocker Straße 53, D-4405 Drensteinfurt 3 (DE).		
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING A MULTILAYER, PROTECTIVE AND/OR DECORATIVE VARNISH COATING		
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER MEHRSCHICHTIGEN, SCHÜTZENDEN UND/ODER DEKORATIVEN LACKIERUNG		
$ \begin{array}{ccc} R^1 & R^1 & \\ & & \\ -CO-NH-C-X-C-NH-CO- & & (I) \\ & & \\ R^2 & R^2 & \end{array} $		
(57) Abstract The invention concerns a process for producing multilayer enamel coatings in which (1) a base varnish in the form of an aqueous pigmented base varnish containing a water-dilutable polyurethane resin is applied to the surface of the substrate, (2) a polymer film is formed from the varnish applied in step (1), (3) a transparent coating varnish is applied to the base coat so obtained, and (4) the base coat is sanded, together with the coating varnish. The water-dilutable polyurethane resin contains structural units of formula (I), wherein X stands for a divalent aromatic hydrocarbon residue and R ¹ and R ² stand for an alkyl residue with 1 to 4 carbon atoms.		
(57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen, bei dem (1) als Basislack ein wässriger, pigmentierter Basislack, der ein wasserverdünnbares Polyurethanharz enthält, auf die Substratoberfläche aufgebracht wird, (2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Lack ein Polymerfilm gebildet wird, (3) auf der so erhaltenen Basischicht ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend, (4) die Basischicht zusammen mit dem Decklack eingearbeitet wird, und das wasserverdünnbare Polyurethanharz Strukturseinheiten der Formel (I) enthält, wobei X für einen zweiwertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest und R ¹ und R ² für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritania
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GH	Ghana	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LJ	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LR	Liberia	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LI	Litauen	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MD	Moldawien		
ES	Spanien	MT	Malta		

1

1

5

10 Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen,
schützenden und/oder dekorativen Lackierung

15 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Lackierung bei dem

- (1) als Basislack ein wäßriger, pigmentierter Basislack, der ein wasserverdünbares Polyurethanharz enthält, auf die Substratoberfläche aufgebracht wird
- 20 (2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Lack ein Polymerfilm gebildet wird
- 25 (3) auf der so erhaltenen Basisschicht ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend
- 30 (4) die Basisschicht zusammen mit dem Decklack eingebrannt wird.

Bei diesem Verfahren handelt es sich um das gut bekannte Basecoat-Clearcoat-Verfahren, das vor allem zur Herstellung hochwertiger Decklackierungen, insbesondere Metalleffektlackierungen für Automobilkarosserien eingesetzt wird. Der zunächst

35

2

1 aufgetragene pigmentierte Basislack wird nach kurzer
Abluftzeit ohne Einbrennschritt im "Naß-in-Naß"-Verfahren mit einem transparenten Decklack
5 (Klarlack) überlackiert. Anschließend werden beide
Lackschichten in einem Arbeitsgang gemeinsam
eingebrannt.

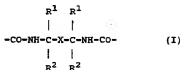
10 Die Lackindustrie hat große Anstrengungen zur Reduzierung der insbesondere in den Basislacken eingesetzten organischen Lösemittel unternommen. Es wurden wäßrige Basislacke entwickelt, die die konventionellen, ausschließlich organische Lösemittel aufweisenden Basislacke zunehmend verdrängen.

15 Aus der EP-A-89 497, DE-OS-3545618, EP-A-355433, US-PS-4,719,132 und DE-OS-3903804 ist bekannt, daß insbesondere die wäßrigen Basislacke, die ein wasser-
verdünbares Polyurethanharz enthalten, für das
20 in Rede stehende Verfahren besonders gut geeignet sind.

25 Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabenstellung besteht in der Bereitstellung von wäßrigen, polyurethanharzhaltigen Basislacken, die beim Einsatz in dem oben beschriebenen Verfahren verbesserte Mehrschichtlackierungen des Base-
coat-Clearcoat-Typs liefern. Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabenstellung be-
steht insbesondere in der Bereitstellung von
30 wäßrigen, polyurethanharzhaltigen Basislacken, die Reparaturlackierungen mit verbesserter Haftung liefern.

35 Es wurde überraschenderweise gefunden, daß beim Einsatz von wäßrigen Basislacken, die ein wasser-
verdünbares Polyurethanharz enthalten, das Struk-

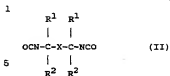
tureinheiten der Formel



enthält, verbesserte Mehrschichtlackierungen des Basecoat-Clearcoat-Typs erhalten werden, wobei X für einen zweiwertigen, aromatischen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise für einen gegebenenfalls halogen-, methyl oder methoxy-substituierten Naphtylen-, Biphenylen- oder 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylrest, besonders bevorzugt für einen 1,3-Phenylrest und R¹ und R² für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt für einen Methylrest stehen. Die mit diesen Basislacken erhaltenen Mehrschichtlackierungen zeigen bei Reparaturlackierungen verbesserte Haftungseigenschaften.

In der EP-A-369389 werden wasserverdünnbare Polyurethanharze beschrieben, die unter Verwendung von Tetramethylxylendiisocyanat (TMXDI, 1,3- oder 1,4-Bis (2-isocyanatoprop-2-yl)benzol) hergestellt werden und auch in Beschichtungszusammensetzungen einsetzbar sein sollen. Die EP-A-369389 enthält jedoch keinerlei Hinweise auf das Basecoat-Clearcoat-Verfahren.

Polyurethanharze mit Struktureinheiten (I) können hergestellt werden, indem Diisocyanate der allgemeinen Formel



zur Herstellung der Polyurethanharze eingesetzt werden, wobei R^1 , R^2 und X dieselbe Bedeutung wie in Formel (I) haben.

Diisocyanate der Formel (II) sind bekannt (ihre Herstellung wird beispielsweise in der EP-A-101 832, US-PS-3,290,350, US-PS-4,130,577 und US-PS-4,439,616 beschrieben) und zum Teil im Handel erhältlich (1,3- Bis(2-isocyanatoprop-2-yl)benzol wird beispielsweise von der American Cyanamid Company unter dem Handelsnamen TMXDI (META)[®] verkauft).

Die Polyurethanharze werden in Form von wäßrigen Dispersionen eingesetzt. Die Herstellung wäßriger Polyurethanharzdispersionen ist dem Fachmann bekannt und wird auch beispielsweise in der EP-A-89 497, DE-OS-3545618, EP-A-355 433, US-PS-4,719,132 und DE-OS-3903 804 beschrieben.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyurethanharze werden üblicherweise durch Umsetzung von

- (A) einem Polyester- und/oder Polyetherpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 oder einem Gemisch aus solchen Polyester- und/oder Polyetherpolyolen
- (B) einem Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Polyisocyanaten, wobei wenigstens ein Teil

1

der Komponente (B) aus einem Diisocyanat der Formel (II) oder einem Gemisch aus solchen Diisocyanaten besteht

5

(C) einer Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltenden organischen Verbindung mit einem Molekulargewicht von 60 bis 400 (Zahlenmittel) oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen und gegebenenfalls

10

(D) einer Verbindung, die nur eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe im Molekül enthält

15

hergestellt.

Die Polyurethanharze weisen üblicherweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von mindestens 1000 auf. Das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polyurethanharze sollte vorzugsweise bei mindestens 4000, besonders bevorzugt zwischen 5000 und 8000 liegen.

20

Die in dieser Anmeldung angegebenen Angaben zu zahlenmittleren Molekulargewichten beziehen sich auf gelpermestationschromatographische Messungen, die mit Hilfe eines Polystyrolstandards durchgeführt werden.

25

30

Der Einbau von aminogruppenhaltigen (C)-Komponenten erfolgt vorzugsweise derart, daß zuerst aus (A), (B) und gegebenenfalls einer hydroxylgruppenhaltigen Komponente (C) ein NCO-gruppenhaltiges Präpolymer hergestellt wird, das dann in wäßriger Phase mit einer aminogruppenhaltigen (C)-Komponente weiter umgesetzt wird (vgl. EP-A-89 497).

35

- 1 Die Stabilisierung der wäßrigen Polyurethanharz-
dispersionen kann nichtionisch, ionisch oder
sowohl ionisch als auch nichtionisch erfolgen. Als
5 nichtionisch stabilisierende Gruppen können insbe-
sondere Poly(oxyalkylen)gruppen in die Poly-
urethanharzmoleküle eingeführt werden. Diese
Poly(oxyalkylen)gruppen können sowohl über die
Komponente (A) als auch über poly(oxyalkylen)grup-
penhaltige (C)-Komponenten in die Polyurethanharz-
10 moleküle eingeführt werden. Es werden bevorzugt
anionisch stabilisierte Polyurethanharzdisper-
sionen eingesetzt. Die zur Anionenbildung befähig-
ten Gruppen, die vorzugsweise Carboxylgruppen
15 sind, können über die Komponente (A) (insbesondere
als carboxylgruppenhaltige Polyesterpolyole wie in
der DE-OS-3903804 beschrieben) und/oder über die
Komponente (C) in die Polyurethanharzmoleküle
eingeführt werden. Es ist bevorzugt, zur Stabili-
20 sierung der erfindungsgemäß eingesetzten Poly-
urethanharzdispersionen carboxylgruppenhaltige
(C)-Komponenten einzusetzen. Es ist bevorzugt, daß
die Polyurethanharze eine Säurezahl von 7 bis 50
vorzugsweise 15 bis 35 aufweisen.
- 25 Die erfindungsgemäßen Polyurethanharzdispersionen
werden vorzugsweise hergestellt, indem aus den
Komponenten (A), (B), und gegebenenfalls (C) ein
isocyanatgruppenhaltiges Präpolymer hergestellt
30 wird, das anschließend mit einer wenigstens drei
Hydroxylgruppen aufweisenden (C)-Komponente umge-
setzt wird. Anschließend werden die Carboxylgrup-
pen mit Hilfe von vorzugsweise tertiären Aminen
neutralisiert und das Polyurethanharz in Wasser
dispergiert. Die Umsetzung mit aminogruppenhaltigen
35 (C)-Komponenten ist weniger bevorzugt (vgl.
DE-OS-3545618).

1

Die als Komponente (A) einsetzbaren Polyester- und Polyetherpolyole, die vorzugsweise Polyester- und Polyetherdiole sind, sind in der EP-A-89497, DE-OS-3545618, EP-A-355433, US-PS-4,719,132 und DE-OS-3903804 detailliert beschrieben. Als Komponente (A) werden vorzugsweise Polyesterdiole eingesetzt. Die Komponente (A) wird vorzugsweise in einer solchen Menge eingesetzt, daß sie 50 bis 80, besonders bevorzugt 60 bis 70 Gew.-% des Polyurethanharzes ausmacht, wobei die Gewichtsprozentangaben auf den Feststoffgehalt der Polyurethanharzdispersion bezogen sind.

15

Als Komponente (B) wird ein Diisocyanat der Formel (II) oder ein Gemisch aus solchen Diisocyanaten eingesetzt. Zusätzlich zu Diisocyanaten der Formel (II) können auch noch andere aliphatische und/oder cycloalipatische und/oder aromatische Polyisocyanate eingesetzt werden. Als Beispiele für zusätzlich einsetzbare Polyisocyanate werden Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Bisphenylendiisocyanat, Naphtylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Cyclopentylendiisocyanat, Cyclohexylendiisocyanat, Methylcyclohexylendiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat und Trimethylhexandiisocyanat genannt. Neben Diisocyanaten können auch Polyisocyanate mit Funktionalitäten über zwei eingesetzt werden. In diesem Fall ist jedoch sorgfältig darauf zu achten, daß keine vernetzten Polyurethanharze erhalten werden. Gegebenfalls kann die mittlere Funktionalität durch

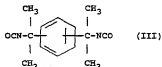
35

8

1 Mitverwendung von Monoisocyanaten herabgesetzt werden.

5 Es ist bevorzugt, als Komponente (B) ausschließlich ein Diisocyanat der Formel (II) oder ein Gemisch aus solchen Diisocyanaten einzusetzen. Es ist besonders bevorzugt, als Komponenten (B) ein Diisocyanat der Formel

10



15

einzusetzen.

Diese Diisocyanate werden auch als Tetramethylxylendiisocyanate (TMXDI) bezeichnet. Als Komponente (B) wird ganz besonders bevorzugt ein Diisocyanat der Formel (III) eingesetzt, bei dem die $\text{-C(CH}_3)_2\text{NCO}$ -Gruppen in meta Stellung stehen (s. TMXDI).

25

Als Komponente (C) können beispielsweise Polyole mit bis zu 44 Kohlenstoffatomen je Molekül wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan, Ricinusöl oder hydriertes Ricinusöl, Di-trimethylolpropanether, Pentaerythrit, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, Bisphenol F, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, hydroxyethyliertes oder hydroxypropyliertes Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A und deren Mischungen einge-

35

1 setzt werden. Über die Komponente (C) können auch
zur Anionenbildung befähigte Gruppen wie
Carboxyl-, Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäure-
5 gruppen in die Polyurethanharzmoleküle eingeführt
werden. Es werden bevorzugt Carboxylgruppen über
die Komponente (C) in die Polyurethanharzmoleküle
eingeführt. Dies kann beispielsweise mit Hilfe von
Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure und
10 Dihydroxybenzoesäure erfolgen. Bevorzugte (C)-Komponenten zur Einführung von Carboxylgruppen in die
Polyurethanharzmoleküle sind α,α Dimethylolalkan-
säuren wie 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Di-
methylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure
15 und 2,2 Dimethylolpentansäure. Carboxylgruppen
können auch über aminogruppenhaltige (C)-Komponenten wie z.B. α,δ Diaminovaleriansäure und
3,4 Diaminobenzoessäure eingeführt werden. Die
Verwendung von aminogruppenhaltigen (C)-Komponenten
20 ist weniger bevorzugt.

Als Komponente (D) können insbesondere Verbindungen
mit einem Molekulargewicht von 60 bis 400
(Zahlenmittel), die entweder eine Hydroxyl- oder
25 eine primäre Amino- oder eine sekundäre Amino-
gruppe enthalten, eingesetzt werden. Als Komponente (D) werden vorzugsweise aliphatische Alkohole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie z. B.
Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol
30 oder Hexanol eingesetzt.

Zur Neutralisation der zur Anionenbildung befähigten Gruppen können sowohl organische als auch anorganische Basen eingesetzt werden. Vorzugsweise
35 werden primäre, sekundäre und tertiäre Amine, wie z.B. Ethylamin, Propylamin, Dimethylamin, Dibutylamin, Cyclohexylamin, Benzylamin, Morphin,

1 Piperidin und Triethanolamin verwendet. Besonders
bevorzugt werden tertiäre Amine als Neutralisa-
tionsmittel eingesetzt, insbesondere Dimethyletha-
5 nolin, Triethylamin, Tripropylamin und Tribu-
tylamin.

Der Fachmann kennt mehrere Möglichkeiten, das Mo-
lekulargewicht der Polyurethanharze zu beeinflus-
10 sen. Das Molekulargewicht kann beispielsweise
durch das Verhältnis zwischen den eingesetzten
Äquivalenten an NCO-Gruppen zu den eingesetzten
Äquivalenten an gegenüber NCO-Gruppen reaktiven
Gruppen in den Komponenten (A), (C) und (D) beein-
15 flußt werden. Das Molekulargewicht kann weiterhin
durch die Umsetzung eines aus (A), (B) und gegebe-
nenfalls (C) hergestellten NCO-gruppenhaltigen
Präpolymers mit der Komponente (C) durch die Menge
an eingesetzter Komponente (C) gesteuert werden.
20 Je nach dem Verhältnis zwischen den Äquivalenten
an freien NCO-Gruppen und Hydroxyl- oder Amino-
gruppen aus der Komponente (C) fungiert (C) als
Endgruppenbildner oder Kettenverlängerungsmittel.
Das Molekulargewicht kann auch durch Abbrechen der
25 Umsetzung zu dem Zeitpunkt an dem das gewünschte
Molekulargewicht erreicht worden ist, gesteuert
werden. Die Reaktion kann z. B. abgebrochen wer-
den, indem die Reaktionstemperatur schnell ernie-
drigt wird und/oder ein Reaktionspartner zugegeben
30 wird, der mit den noch vorhandenen Isocyanatgrup-
pen reagiert, ohne daß Kettenverlängerung eintritt
(z. B. Wasser, Komponente (D) oder Komponente (C)
im hohen Überschuß).

35 Die erfindungsgemäß einzusetzenden wäßrigen
Polyurethanharzdispersionen können vom Fachmann zu
wäßrigen Uni- oder wäßrigen Metalleffektbasis-

11

1 lacken verarbeitet werden. Dabei können neben den
in Rede stehenden wäßrigen Polyurethanharzdisper-
sionen selbstverständlich noch weitere wasser-
5 dünnbare Kunstharze wie z.B. Aminoplastharze,
Polyacrylatharze, Polyesterharze und Polyether-
harze eingesetzt werden.

10 Im allgemeinen sollten die Basislacke 5 bis 90,
vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-% der erfindungsgemä-
ßen Polyurethanharze enthalten, wobei die Ge-
wichtsprozentangaben auf den Gesamtfeststoffgehalt
der Basislacke bezogen sind.

15 Als Pigmente können die erfindungsgemäßen Basis-
lacke farbgebende Pigmente auf anorganischer
Basis, wie z.B. Titandioxid, Eisenoxid, Ruß usw.,
farbgebende Pigmente auf organischer Basis sowie
übliche Metallpigmente (z.B. handelsübliche Alumi-
20 niumbronzen, Edelstahlbronzen...) und nicht-metal-
lische Effektpigmente (z.B. Perlglanz- bzw. Inter-
ferenzpigmente) enthalten. Die Pigmentierungshöhe
liegt in üblichen Bereichen.

25 Weiterhin können den erfindungsgemäßen Basislacken
vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie z.B. in
der EP-A-38 127 offenbart sind und/oder übliche
anorganische oder organische Additive zugesetzt
werden. So wirken als Verdicker beispielsweise
30 wasserlösliche Celluloseether, wie Hydroxyethyl-
cellulose, Methylcellulose oder Carboxymethylcel-
lulose sowie synthetische Polymere mit ionischen
und/oder assoziativ wirkenden Gruppen, wie Polyvi-
nylalkohol, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrro-
lidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid oder Ethy-
35 len-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Deri-
vate oder auch hydrophob modifizierte ethoxylierte

12

1 Urethane oder Polyacrylate sowie carboxylgruppen-
haltige Polyacrylat-Copolymere mit einer Säurezahl
von 60 bis 780, bevorzugt 200 bis 500.

5 Die erfindungsgemäßen Basislacke weisen in allge-
meinen einen Festkörpergehalt von etwa 15 bis 50
Gew.-% auf. Für Metalliclacke liegt er bevorzugt
bei 17 bis 25 Gew.-%. Für unifarbige Lacke liegt
10 er höher, beispielsweise bei 30 bis 45 Gew.-%. Die
erfindungsgemäßen Lacke können zusätzlich übliche
organische Lösemittel enthalten. Deren Anteil wird
möglichst gering gehalten. Er liegt beispielsweise
unter 15 Gew.-%.

15 Die erfindungsgemäßen Basislacke werden im allge-
meinen auf einen pH-Wert zwischen 6,5 und 9,0 ein-
gestellt. Der pH-Wert kann mit üblichen Aminen,
wie z.B. Ammoniak, Triethylenamin, Dimethylamino-
ethanol und N-Methylmorpholin eingestellt werden.
20

Die erfindungsgemäßen Basislacke können mit wäßri-
gen, konventionellen oder Pulverklarlacken über-
lackiert werden. Geeignete Klarlacke sind dem
Fachmann gut bekannt und werden beispielsweise in
25 der EP-A-89497, US-PS-4,719,132 und EP-A-38127 be-
schrieben. Bei der Reparaturlackierung werden
üblicherweise 2-Komponenten-Klarlacke auf der
Basis von hydroxylgruppenhaltigen Bindemitteln
(insbesondere hydroxylgruppenhaltigen Poly-
30 acrylatharzen) und Polyisocyanaten als Ver-
netzungsmittel eingesetzt. Unter Reparaturlackie-
rung wird die Ausbesserung von Erstlackierungen
durch erneute Überlackierung mit Basislack und
Klarlack und gemeinsames Einbrennen des über-
35 lackierten Basislackes und Klarlackes verstanden.
Reparaturlackierungen können sowohl kurz nach Auf-

1 bringung der Serienlackierung als auch erst nach
Fertigstellung des Automobils durchgeführt werden.
Im ersteren Fall werden im allgemeinen Einbrenn-
5 temperaturen von bis zu etwa 140°C (high-bake-Re-
paraturlackierung) angewendet, im zweiten Fall
werden im allgemeinen Einbrenntemperaturen von bis
zu etwa 80°C (low-bake-Reparaturlackierung) ange-
wendet. Mit den erfindungsgemäßen Basislacken kön-
10 nen Reparaturlackierungen hergestellt werden, die
insbesondere auf Erstlackierungen, die nicht z. B.
durch Schleifen vorbehandelt worden sind, eine
verbesserte Haftung zeigen.

15 Die verbesserte Haftung zwischen Klarlackschicht
und Basislackschicht tritt insbesondere beim Ein-
satz von 2-Komponenten Klarlacken auf Basis von
hydroxyl- und carboxylgruppenhaltigen Polyacry-
latharzen und Polyisocyanaten auf, wobei die Poly-
20 acrylatharze aus mindestens einem Alkyl(meth)acry-
lat mit 1 bis 18 C-Atomen im Alkylrest, mindestens
einem hydroxylgruppenhaltigen Monomeren wie z. B.
Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)-
acrylat oder Hydroxybutyl(meth)acrylat, mindestens
25 einem carboxylgruppenhaltigen Monomer wie z. B.
(Meth)acrylsäure sowie gegebenenfalls mindestens
einem weiteren copolymerisierbaren Monomeren wie
z. B. Styrol hergestellt worden sind und zahlen-
mittlere Molekulargewichte von 2500 bis 10000,
30 Hydroxylzahlen von 70 bis 180, vorzugsweise 100
bis 160 und Säurezahlen von 4 bis 30, vorzugsweise
10 bis 25 aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Basislacke können durch
35 Spritzen, Rakeln, Tauchen oder Walzen auf belie-
bige Substrate wie z.B. Metall, Holz, Kunststoff
oder Papier aufgebracht werden. Der Auftrag kann

1 direkt erfolgen oder erst nach Aufbringung einer
geeigneten Grundierung. Bei der Lackierung von
Automobilkarosserien werden die Basislacke übli-
5 cherweise auf die Füllerschicht lackiert.

In den folgenden Beispielen wird die Erfindung
näher erläutert. Alle Angaben zu Prozentsen und
Teilen sind Gewichtsangaben, wenn nicht ausdrück-
10 lich etwas anderes angegeben ist.

1. Herstellung von Polyurethanharzdispersionen

15 1.1. In einem 6 l Reaktionsgefäß mit Rührer, Rück-
flußkühler und 2 Zulaufgefäßen wird eine Mi-
schung aus 798 g eines Polyesterdiols mit
einem zahlenmittleren Molekulargewicht von
1400 (hergestellt aus hydrierter dimerisier-
20 ter Fettsäure (Pripol 1009, Handelsprodukt
der Firma Unichema International), 1,6-Hexan-
diol und Phthalsäureanhydrid) 12,5 g
1,6-Hexandiol, 65 g Dimethylolpropionsäure
und 516,6 g Methylethylketon vorgelegt. Zu
25 dieser Mischung werden 299 g Isophorondi-
isocyanat (IPDI) gegeben. Anschließend wird
bei 82 °C so lange umgesetzt, bis der Iso-
cyanatgehalt auf 1 Gew.-% abgesunken ist.
Dann werden dem Reaktionsgemisch 31 g Tri-
30 methylolpropan hinzugefügt und die Mischung
wird weiter auf etwa 82 °C gehalten. Dann
wird der Viskositätsanstieg des Reaktionsge-
misches verfolgt, indem jeweils 10 ml der
Reaktionsmischung mit 10 ml N-Methylpyrrolid-
35 on versetzt werden und die Viskosität dieser
Probenlösung bei 23°C mit einem Platte-Kegel
Viskosimeter gemessen wird. Sobald die nach

15

1 dieser Vorschrift erhaltenen Probenlösungen
eine Viskosität von 5 dPas aufweisen (nach
etwa 5 Stunden), wird die Reaktion durch Zu-
gabe von 54 g Butanol gestoppt. Dann werden
5 dem erhaltenen Reaktionsprodukt 38 g Di-
methylethanolamin und 3254 g entionisiertes
Wasser innerhalb von 2 Stunden unter starkem
Rühren zugefügt. Schließlich wird das Methyl-
ethylketon unter Vakuum abdestilliert. Die so
10 entstandene wäßrige Polyurethanharzdispersion weist einen Feststoffgehalt von 27 Gew.-% auf.

15 1.2. Es wird wie unter Pkt. 1.1 beschrieben verfahren. Anstelle von 299 g IPDI werden jedoch 353 g 4,4'-Di-(isocyanatocyclohexyl)methan und anstelle von 516,6 g Methyl-ethylketon werden 539,7 g Methyl-ethylketon eingesetzt.

20 1.3. Es wird wie unter Pkt. 1.1 beschrieben verfahren. Anstelle von 299 g IPDI werden jedoch 329 g 1,3-Bis-(2-isocyanatoprop-2-yl)benzol (m-TMXDI) und anstelle von 516,6 g Methyl-ethylketon werden 529,5 g Methyl-ethylketon eingesetzt.

30 2. Herstellung einer wäßrigen Polyesterharzdispersion

In einem Reaktor, der mit einem Rührer, einem
Thermometer und einer Füllkörperkolonne aus-
gestattet ist, werden 729 Gew.-Teile Neopen-
35 tylglykol, 827 Gew.-Teile Hexandiol, 462

16

1

Gew.-Teile Hexahydrophthalsäureanhydrid und 1710 Gew.-Teile einer polymeren Fettsäure (Dimerengehalt mindestens 98 Gew.-%, Trimerengehalt höchstens 2 Gew.-%, Monomergehalt höchstens Spuren) eingewogen und zum Schmelzen gebracht. Unter Rühren wird so aufgeheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100 °C nicht übersteigt. Es wird bei max. 220 °C so lange verestert, bis eine Säurezahl von 8,5 erreicht ist. Nach Abkühlen auf 180 °C werden 768 Gew.-Teile Trimellithsäureanhydrid zugegeben und weiter verestert, bis eine Säurezahl von 30 erreicht ist. Dann wird auf 120 °C abgekühlt und mit 1410 Gew.-Teilen Butanol angelöst. Nach dem Abkühlen auf 90 °C werden langsam 16,2 Gew.-Teile Dimethylethanolamin und anschließend 1248 Gew.-Teile deionisiertes Wasser eingerührt. Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem pH-Wert von 7,8, einem nichtflüchtigen Anteil von 60 Gew.-% und einer Säurezahl von 30 mg KOH/g.

5

10

15

20

25 3. Herstellung der Basislacke

Unter Verwendung der nach Pkt. 1.1, Pkt. 1.2 und Pkt. 1.3 hergestellten Polyurethanharzdispersionen werden 3 Basislacke hergestellt, indem 33,5 Gew.-Teile Verdickungsmittel (Paste eines Natrium-Magnesium-Silikates mit Schichtstruktur, 3 %ig in Wasser) vorgelegt werden und dann eine Lösung aus 3,4 Gewichtsteilen Butylglykol und 6,0 Gewichtsteilen einer 90 %igen Lösung eines handelsüblichen wasserverdünnbaren Melamin-Formaldehydharzes in Isobutanol (Cymel 327[®], Handelsprodukt der

30

35

1 American Cyanamid Company) unter starkem Rüh-
ren (Dissolver) zugegeben wird.
Anschließend werden dieser Mischung 33,3 Ge-
5 wichtsteile der Polyurethanharzdispersion
unter starkem Rühren zugegeben. Getrennt da-
von wird eine Aluminiumpigmentaufschlammung
wie folgt hergestellt: 4,4 Gew.-Teile einer
handelsüblichen chromatierten Aluminiumpaste
10 (65 %ig in Benzin/Solventnaphtha/Butylglykol,
durchschnittlicher Teilchendurchmesser:
15 µm) werden unter Zugabe von 6,0 Gew.-Teil-
len Butylglykol homogenisiert. Zu dieser Auf-
schlammung werden anschließend 6,4 Gew.-Teile
15 der Polyesterharzdispersion gemäß Pkt. 2 ge-
geben. Diese Aluminiumpigmentaufschlammung
wird in die oben beschriebene Mischung einge-
rührt. Danach werden noch 6,5 Gew.-Teile de-
ionisiertes Wasser zugegeben und mit Di-
20 methylethanolaminlösung (10 %ig in Wasser)
ein pH-Wert von 7,65-7,85 eingestellt.

4. Anwendung und Prüfung der wässrigen Basis-
25 lacke

Die gemäß Pkt. 3 hergestellten wässrigen
Basislacke werden mit destilliertem Wasser
auf einen Applikationsfestkörper von 24,2
30 Gew.-% eingestellt und auf ein mit einer han-
delsüblichen Elektrottauchlackierung und einem
handelsüblichen Füller beschichtetes phosphat-
iertes Stahlblech mit einer pneumatischen
Sprühpistole so appliziert, daß eine Trocken-
35 filmdicke von 13 - 16 µm erhalten wird. Die
applizierten Basislacke werden 10 Minuten bei
80 °C im Umluftofen getrocknet. Dann wird mit

1 einem handelsüblichen 2 Komponenten-Klarlack
auf Basis Polyacrylat/Polyisocyanat über-
lackiert und 20 Minuten bei 140 °C im Umluft-
5 ofen eingebrannt. Die so lackierten Bleche
werden nochmals mit den Basislacken und an-
schließend nach einer Vortrockenzeit mit
einem für Reparaturzwecke geeigneten handels-
üblichen 2 Komponenten Klarlack auf Basis
10 Polyacrylat/Polyisocyanat überlackiert. Die
auf diese Weise erhaltenen Reparaturlackie-
rungen werden schließlich im Umluftofen 40
Minuten bei 80 °C eingebrannt.

Die Trockenfilmdicke der Klarlacke beträgt
15 ca. 40 µm. Die Lackierungen zeigen auch nach
240-stündiger Belastung im Schwitzwasserkon-
stantklima nach DIN 50017 hohe Brillanz und
einen guten metallischen Effekt. Eine eine
Stunde nach der Schwitzwasserkonstantklima-
20 belastung durchgeführte Haftungsprüfung nach
DIN 53151 inklusive Tesaabrisß-Test zeigt je-
doch, daß die unter Verwendung des Basis-
lackes, der die gemäß Pkt. 1.3. hergestellte
Polyurethanharzdispersion enthält, herge-
25 stellte Lackierung eine deutlich bessere Haf-
tung zwischen der ersten und zweiten Lackie-
rung zeigt, als die Lackierungen, die unter
Verwendung der Basislacke, die die gemäß Pkt.
1.1. bzw. 1.2. hergestellten Polyurethanharz-
30 dispersionen enthalten, hergestellt worden
sind.

1

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Lackierung, bei dem

10

(1) als Basislack ein wäßriger, pigmentierter Basislack, der ein wasserverdünbares Polyurethanharz enthält, auf die Substratoberfläche aufgebracht wird

15

(2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Lack ein Polymerfilm gebildet wird

20

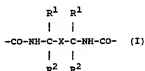
(3) auf der so erhaltenen Basisschicht ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend

(4) die Basisschicht zusammen mit dem Decklack eingebrannt wird,

25

dadurch gekennzeichnet, daß das wasserverdünnbare Polyurethanharz Struktureinheiten der Formel

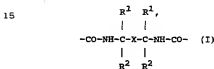
30



35

enthält, wobei X für einen zweiwertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest und R^1 und R^2 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen.

- 1 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X für einen Phenylrest steht.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserverdünnbare Polyurethanharz ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 4000 bis 8000 aufweist.
- 10 4. Verwendung eines wäßrigen, pigmentierten Lackes, der ein wasserverdünbares Polyurethanharz enthält, das Struktureinheiten der Formel



- 20 enthält, wobei X für einen zweiwertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest und R^1 und R^2 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenwasserstoffatomen stehen als Basislack zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung des
- 25 Basecoat-Clearcoat- Typs.
5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß X für einen Phenylrest steht.
- 30 6. Verwendung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserverdünnbare Polyurethanharz ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 4000 bis 8000 aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 92/00220

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁵ : B 05 D 5/06; B 05 D 7/16; C 08 G 18/76; C 09 D 175/04		
2. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched *		
Classification System	Classification Symbol	
Int.Cl. ⁵ :	C 08 G; B 05 D	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that each Document is included in the Fields Searched *		
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ¹⁾ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁾	Relevant to Claim No. ²⁾
Y	EP, A, 0 297 576 (HERBERTS GMBH) 4 January 1989 see page 4, line 4 - line 6; claims; examples --	1-6
Y	JOURNAL OF CELLULAR PLASTICS. vol. 18, No: 6, December 1982, WESTPORT CONN US pages 376 - 383; V.D. ARENDT ET AL.: 'm- AND p-TNODI: TWO NEW ISOCYANATES FOR THE POLYURETHANE INDUSTRIE' see page 380, right hand column, line 53 - page 381, left hand column, line 14 --	1-6
A	WO, A, 9 001 041 (BASF LACKE & FARBEN A.G.) 8 February 1990 see claims; examples --	1-6
A	US, A, 4 719 132 (S. PORTER JR.) 12 January 1988 see column 8, line 24 - column 9, line 2 --	1-6
A	EP, A, 0 369 389 (REICHHOLD CHEMICALS INC.) 23 May 1990, see claims; examples --	1-6
A	EP, A, 0 197 170 (AMERICAN CYANAMID CO.) 15 October 1986, see claims --	1
<p>* Special categories of cited documents: "</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubt on priority claim or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date at priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other cited documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"A" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
7 May 1992 (07.05.92)	14 May 1992 (14.05.92)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 1989)

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9200220

SA 55706

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for those particulars which are merely given for the purpose of information. 07/05/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0297576	04-01-89	DE-A- 3722005	12-01-89
		DE-A- 3868157	12-03-92
		JP-A- 1029471	31-01-89
WD-A-9001041	08-02-90	DE-A- 3825278	01-02-90
		AU-A- 4041989	19-02-90
		EP-A- 0355433	28-02-90
		EP-A- 0397806	22-11-90
US-A-4719132	12-01-88	None	
EP-A-0369389	23-05-90	None	
EP-A-0197170	15-10-86	US-A- 4525568	25-06-85
		JP-A- 60208380	19-10-85


EP 9200220

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Abstrakt

PCT/EP 92/00220

I. KLASSEFIZIERUNG DER ANMELDUNGSGEGENSTÄNDE (bei mehreren Klassifizierungssymbolen sind alle anzugeben) ¹⁾		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int. Kl. 5	B05D05/06; B05D7/16; C08G18/76;	C09D175/04
B. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfung ²⁾		
Klassifizierungssymbol	Klassifizierungssymbole	
Int. Kl. 5	C08G ; B05D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfungsfeld gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ³⁾		
III. ERWÄHNTE VERÖFFENTLICHUNGEN⁴⁾		
Art ⁵⁾	Kennzeichnung der Veröffentlichung ⁶⁾ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ⁷⁾	Ref. Anspruch Nr. ⁸⁾
Y	EP,A,0 297 576 (HERBERTS GMBH) 4. Januar 1989 siehe Seite 4, Zeile 4 - Zeile 6; Ansprüche; Beispiele	1-6
Y	JOURNAL OF CELLULAR PLASTICS. Bd. 18, Nr. 6, Dezember 1982, WESTPORT CONN US Seiten 376 - 383; V.D. ARENDT ET AL.: 'm- AND p- TNXD1: TWO NEW ISOCYANATES FOR THE POLYURETHANE INDUSTRIE' siehe Seite 380, rechte Spalte, Zeile 53 - Seite 381, linke Spalte, Zeile 14	1-6
A	WO,A,9 001 041 (BASF LACKE & FARBEN A.G.) 8. Februar 1990 siehe Ansprüche; Beispiele	1-6
A	US,A,4 719 132 (S. PORTER JR.) 12. Januar 1988 siehe Spalte 8, Zeile 24 - Spalte 9, Zeile 2	1-6
<p>¹⁾ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen⁹⁾:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik reflektiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"B" Erster Dokument, das jedoch erst zu oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zu unterstützen, wobei jedoch die durch die Veröffentlichungssymbole oder anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichungen belegt werden soll oder die nur einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie angegeben)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, das Benutzen, das Ausstellen oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem bezugnahmen Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"S" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegendem Prinzip oder der zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die bezugnehmende Erfindung kann nicht als neu, oder auf erfindungsfähige Weise herstellbar betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die bezugnehmende Erfindung kann nicht als auf erfindungsfähige Weise herstellbar betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung auf einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für das Fachmann schlagend ist</p> <p>"A" Veröffentlichung, die Mängel derselben Patentschrift ist</p>		
IV. BESCHREIBUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts
07. MAI 1992		14 MAY 1992
Internationaler Recherchenbehörden		Unterzeichnet des beauftragten Sachverständigen
EUROPAISCHES PATENTAMT		BROTHIER J-A.L. 

Publform PCT/ISA(2) (Rev. 2) (Januar 1989)

B. ERSCHLASSIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Ref.-Anspruch Nr.
A	EP, A, 0 369 389 (REICHOLD CHEMICALS INC.) 23. Mai 1990 siehe Ansprüche; Beispiele	1-6
A	EP, A, 0 197 170 (AMERICAN CYANAMID CO.) 15. Oktober 1986 siehe Ansprüche	1

Publiziert: PCT/ISA/110 (Zusatzbogen) (Juni 1992)

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9200220
 SA 55706

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der in abgezogenem internationalen Recherchenbericht angeführten Patentschriften angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentsamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfordern keine Gewähr.

07/05/92

In Recherchenbericht angeführtes Patentschriftstück	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0297576	04-01-89	OE-A- 3722005 DE-A- 3868157 JP-A- 1029471	12-01-89 12-03-92 31-01-89
WO-A-9001041	08-02-90	OE-A- 3825278 AU-A- 4041989 EP-A- 0355433 EP-A- 0397806	01-02-90 19-02-90 28-02-90 22-11-90
US-A-4719132	12-01-88	Keine	
EP-A-0369389	23-05-90	Keine	
EP-A-0197170	15-10-86	US-A- 4525568 JP-A- 60208380	25-06-85 19-10-85

EP-A 0297576

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Anhang des Europäischen Patentsamts, Nr.12/91.

